

10/508901  
PCT/JP 03/03625

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23 SEP 2004

25.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 3月25日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-084608

[ST.10/C]:

[JP2002-084608]

出 願 人  
Applicant(s):

三洋化成工業株式会社

REC'D 20 JUN 2003

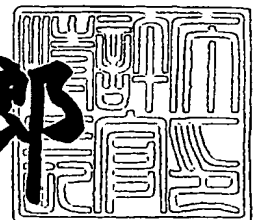
WIPO PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041381

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5589

【提出日】 平成14年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 山白 高嗣

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 箕 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用トナーバインダー及び電子写真用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコール成分と酸成分を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる電子写真用トナーバインダーにおいて、アルコール成分としてビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体（A）を含有し、該ポリエステル樹脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が 1 5 p p m 以下であることを特徴とする電子写真用トナーバインダー。

【請求項 2】 （A）中の未反応のビスフェノール類の含有量が 5 p p m 以下である請求項 1 記載の電子写真用トナーバインダー。

【請求項 3】 全アルコール成分の 2 0 ～ 1 0 0 モル％が（A）である請求項 1 又は 2 記載の電子写真用トナーバインダー。

【請求項 4】 （A）が、ビスフェノール類に炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキサイドを付加させた後に、アルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる群より選ばれる 1 種以上の金属の酸化物及び／又は水酸化物（B）並びに水を混合してろ過する精製処理及び／又は抽出による精製処理を行うことにより得られるビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体である請求項 1 ～ 3 のいずれか記載の電子写真用トナーバインダー。

【請求項 5】 （B）がハイドロタルサイト系化合物である請求項 4 記載の電子写真用トナーバインダー。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の電子写真用トナーバインダーを含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる環境負荷の低い電子写真用現像剤組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

複写機、プリンタ等における画像の定着方式として一般的に採用されている熱定着方式用の電子写真用現像剤組成物は、高い定着温度でもトナーが熱ロールに融着せず（耐ホットオフセット性）、定着温度が低くてもトナーが定着できること（低温定着性）や、微粒子とするために適度な衝撃強度などが求められる。この基本的な要求性能を満たすためにビスフェノール類から誘導されるアルコール性化合物を構成単位としたポリエステル樹脂を用いることが知られている（例えば特公昭52-3304号公報、特公平7-82255号公報等）。

#### 【0003】

近年、環境負荷の観点で種々の工業材料が見直されるなか、電子写真用ポリエステル樹脂においても、環境への影響を疑われているビスフェノール類を用いずシクロヘキサジメタノールなどをアルコール成分として用いたものが提案されている（例えば特開平11-305485号）。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記方法によるポリエステル樹脂は定着性と粉砕性の両立の面で十分でないという問題がある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱定着方式用の電子写真用現像剤組成物において、従来の性能を変化させずに環境負荷の疑いのあるビスフェノール類の含有量がきわめて少ないポリエステル系トナーバインダーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、アルコール成分と酸成分を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる電子写真用トナーバインダーにおいて、アルコール成分としてビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体（A）を含有し、該ポリエステル樹脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が15ppm以下であることを特徴とする電子写真用トナーバインダー及び該トナーバインダーからなる電子写真用トナーである。

#### 【0006】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明の電子写真用現像剤組成物に用いられるポリエステル樹脂としては、アルコール成分と酸成分との重縮合物が挙げられる。

アルコール成分としては、必須成分であるビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体（A）とその他のポリオール、酸成分としてはポリカルボン酸が挙げられる。

## 【0007】

ビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体（A）としては、ビスフェノール類〔ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールS等及びその炭素数1～30のアルキル基、ハロゲン等が1～8個置換したもの（トリクロロビスフェノールA、テトラクロロクロロビスフェノールA、ジブロモビスフェノールF等のハロゲン置換体；2-メチルビスフェノールA、2,6-ジメチルビスフェノールA、2,2'-ジエチルビスフェノールF等のアルキル置換体）等〕のAO付加物が挙げられる。これらは2種以上を併用することもできる。

上記及び以下において、AOは炭素数2～4のアルキレンオキサイド〔エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、1,2-、2,3-、1,3-及びiso-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）並びにこれらの2種以上の併用〕を示す。

これらのうち、トナーの定着性の観点から好ましいものは、ビスフェノールAのEO及び／又はPO付加物（平均付加モル数2～4）である。

## 【0008】

ビスフェノール類にAOを付加させる際、触媒を使用するが、触媒としては通常アルカリ触媒が用いられる。アルカリ触媒としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び水酸化バリウムが挙げられる。これらのうち好ましいものは水酸化カリウム及び水酸化セシウムである。

触媒の使用量は特に限定されないが、ビスフェノール類に対して0.0001

～10重量%、好ましくは0.001～1重量%である。

【0009】

付加させる際には、ビスフェノール類とAOと触媒とを一括で仕込んで反応させても良いし、ビスフェノール類と触媒の混合物にAOを滴下して反応させても良いし、或いはビスフェノール類に触媒とAOとを滴下して反応させても良い。ビスフェノール類にAOを付加させる際の反応温度は、好ましくは0℃～250℃であり、更に好ましくは20℃～180℃であり、特に好ましくは80℃～150℃である。反応系内の圧力は好ましくは-0.5～6kgf/cm<sup>2</sup>Gであり、所定量のAOを投入終了後は上記温度にて反応系内の圧力が平衡に達するまで熟成を行なう方法が例示できる。

【0010】

(A)におけるの未反応のビスフェノール類の含有量は、通常15ppm以下、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは1ppm以下、特に好ましくは検出限界(0.1ppm)以下である。15ppm以下とすることで、ポリエステルトナーバインダーとしたときに、本発明の目的であるビスフェノール類含有量を15ppm以下とすることが容易に可能となる。

未反応のビスフェノール類が15ppm以下である(A)は、例えば次の(1)及び(2)のような方法で得ることができる。

(1) ビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体を有機溶媒(トルエン、キシレン及びシクロヘキサンなど)と水の混合溶媒中でアルカリ性にして、5～40℃にて静置分液、未反応のビスフェノール類を抽出除去する方法。

(2) ビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体をアルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物及び/若しくは水酸化物(B)及び水と混合し、ろ過することで未反応のビスフェノール類を除去する方法。

【0011】

上記(B)としては、具体的にはハイドロタルサイト系化合物、シリカ含有化合物、並びにその他のアルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる1種以上の金属の酸化物及び/又は水酸化物が挙げられる。

## 【0012】

ハイドロタルサイト系化合物としては、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  等が挙げられる。

これらは天然に産する鉱物、或いは合成によって得られる化合物であり、西ドイツ特許公告第1592126号およびヨーロッパ特許公開第0207811号等に記載されている既知の物質である。これら天然および合成のハイドロタルサイトの  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  の比は変動可能で約1～8であり、また、 $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$  の比も変動可能で約10～20である。

## 【0013】

シリカ含有化合物としては、 $2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  等が挙げられる。

その他のアルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる1種以上の金属の酸化物及び／若しくは水酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15}$  等が挙げられる。

これらのうち(B)として好ましいものは、ハイドロタルサイト系化合物であり、特に好ましくは  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  である。

## 【0014】

(B) 及び水の量は(B)の種類によって異なるが、未反応のビスフェノール類の除去効率及び生産コストの観点から、(A) 100重量部に対してそれぞれ好ましくは0.1～5重量部であって、且つ(B)と水の比率が重量比で好ましくは1～9:9～1である。(B) 及び水の量はそれぞれ更に好ましくは0.2～3重量部であり、特に好ましくは0.3～3重量部である。(B)と水の重量比は更に好ましくは3～7:7～3であり、特に好ましくは4～6:6～4である。

## 【0015】

(A) に(B) 及び水を混合する方法は特に限定はない。(A) が高粘度(例えば  $1\text{Pa} \cdot \text{s}$  以上)であるか固体である場合には(A)を溶剤に溶解して溶液の状態で精製することができる。使用できる溶剤としては、例えばアルコール類

(メタノール、エタノール及びイソプロパノール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸n-ブチル等)及びハロゲン系溶剤(クロロホルム、四塩化炭素及び1,2-ジクロロエタン等)が挙げられる。溶剤で溶解した場合における濃度は(B)と水が混合できれば特に限定はなく、適度な粘度(例えば1Pa・s未満)に調整して使用すればよい。溶剤を使用した場合には精製後にトッピング等の方法で脱溶剤を行えばよい。

#### 【0016】

混合温度は好ましくは50~200℃であり、特に好ましくは70~120℃である。混合時間は好ましくは10分~10時間であり、更に好ましくは20分~2時間である。

混合時に系内をPHを7~14に、好ましくは8~13のアルカリ性にすれば(B)によるビスフェノール類の除去効果が更に高まる。アルカリ性にするのは前記のアルカリ金属の水酸化物やアミン類を添加することによって可能である。

混合が終了すれば通常のろ過によって(B)を取り除く。

上記精製操作1回で目的とするビスフェノール類含有量に達しなければ、達するまで繰り返せばよい。

#### 【0017】

また、AOを付加する場合にアルカリ触媒を使用した場合はアルカリ触媒が残存するが、これを除去することが必要である場合は更に通常のろ過操作で重合物とアルカリ触媒とを分別することにより目的とする(A)を得ることができる。この際必要によりろ過助剤としてケイソウ土系ろ過助剤[例えば昭和化学工業(株)製のラヂオライト等]を用いることによりろ過操作に要する時間を短縮することも可能である。

#### 【0018】

尚、(A)を通常のろ過操作で重合物と上記触媒とを分別しただけでは、ビスフェノール類は殆ど除去されず、(A)中の未反応のビスフェノール類の量は、ビスフェノールの種類によっても異なるが、20ppm~5重量%である。

#### 【0019】



未反応のビスフェノール類の含有量は、例えば以下の方法によって測定できる。

[ビスフェノール類の含有量の測定法]

サンプル 3 g を精秤しクロロホルム 30 ml に溶解し、0.5 mol/L KOH 30 ml を加え混合する。二層に分離させた後水層を取り出し塩酸を加え pH を 3 以下にする。更にクロロホルム 30 ml を加え混合し二層に分離させた後クロロホルム層を取り出し無水硫酸ソーダを加えて混合した後無水硫酸ソーダをデカンテーションで分離する。クロロホルム層を減圧にてクロロホルムをトッピングし、アセトニトリル 3 ml を加えトッピング残物を溶解する。この溶液を液体クロマトグラフィー分析（LC 分析）で測定する。予め各ビスフェノール類の濃度-面積の検量線を作成しておき、LC での面積を測定後、検量線を使いビスフェノール類の濃度を求める。

LC 分析の一例として下記が挙げられる。

|         |                                         |
|---------|-----------------------------------------|
| LC システム | : LC-6A (島津製作所製)                        |
| カラム     | : ASAHIPAK GS-310<br>(7.5 mmφ X 500 mm) |
| 溶離液     | : アセトニトリル/水 = 40/60 (vol %)             |
| 流速      | : 1.5 ml/min                            |
| 検出器     | : SPD-10AVvp (島津製作所製)                   |
| 検出波長    | : 230 nm                                |
| 注入量     | : 20 μl                                 |

【0020】

ポリエステル樹脂を構成するその他のポリオールとしては、ジオール (a)、3 価以上のポリオール (c) 及びその低級（炭素数 1～8）アルカン酸エステルが挙げられる。

ジオール (a) としては、水酸基価 180～1900 mg KOH/g のジオール類、具体的には、アルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール及び 1, 6-ヘキサジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレ

ングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1，4-シクロヘキサンジメタノール及び水素添加ビスフェノールAなど）；及び上記脂環式ジオールのAO付加物などが挙げられる。これらは2種以上併用して用いることもできる。

#### 【0021】

3価以上のポリオール（b）としては、水酸基価150～1900mg KOH/gのポリオール類、具体的には、3～8価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトールなど）；上記脂肪族多価アルコールのAO付加物；トリスフェノール類（トリスフェノールPAなど）；ノボラック樹脂（フェノールノボラック及びクレゾールノボラックなど）；上記トリスフェノール類のAO付加物；及び上記ノボラック樹脂のAO付加物などが挙げられる。これらは2種以上併用して用いることもできる。

#### 【0022】

ポリエステル樹脂を構成するポリカルボン酸としては、ジカルボン酸（c）、3価以上のポリカルボン酸（d）及びその酸無水物又は低級（炭素数1～4）アルコールエステルが挙げられる。

ジカルボン酸（c）としては、酸価180～1250mg KOH/gのジカルボン酸、具体的には、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びドデセニルコハク酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸及びフマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸及び炭素数6～21のアルキレンジカルボン酸である。これらは2種以上を併用して用いることもできる。

#### 【0023】

3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸（d）としては、酸価150～1250mg KOH/gのポリカルボン酸、具体的には、炭素数9～20の芳香族が

リカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）、不飽和カルボン酸のビニル重合体（スチレン／マレイン酸共重合体、スチレン／アクリル酸共重合体、 $\alpha$ -オレフィン／マレイン酸共重合体、スチレン／フマル酸共重合体など）などが挙げられる。これらは2種以上を併用して用いることもできる。これらのうち好ましいものは、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸、ピロメリット酸である。

なお、ジカルボン酸（c）又は3価以上のポリカルボン酸（d）としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてもよい。

また、（a）～（d）の他にもヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシステアリン酸及び硬化ヒマシ油脂肪酸など）を用いることができる。

#### 【0024】

アルコール成分と酸成分の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH] / [COOH]として、通常2 / 1～1 / 2、好ましくは1.5 / 1～1 / 1.5、更に好ましくは1.4 / 1～1 / 1.4である。また使用するアルコール成分と酸成分の種類は、最終的に調製されるポリエステル系トナーバインダーのガラス転移点(Tg)が45～70℃となるよう分子量調整も考慮して選択される。

尚、上記及び以下において、Tgはセイコー電子工業（株）製 DSC20, SSC/580を用いて、ASTM D3418-82に規定の方法（DSC法）で測定される。

#### 【0025】

本発明のポリエステル樹脂中において、全アルコール成分に占める（A）の割合は、通常任意に設定できるが、トナーの保存性と定着性能及び粉砕性のバランスの観点から、（A）が全アルコール成分の20モル%以上であることが好ましく、更に好ましくは60モル%以上、特に80モル%以上である。

#### 【0026】

本発明のポリエステル樹脂における未反応のビスフェノール類の含有量は、通常15ppm以下、好ましくは10ppm以下、更に好ましくは3ppm以下、

特に好ましくは検出限界（0.1 ppm）以下である。

【0027】

本発明のポリエステル樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により得られる数平均分子量（ $M_n$ ）は通常1500～100万、好ましくは2000～10万、更に好ましくは5000～5万で、重量平均分子量（ $M_w$ ）は5000～500万、好ましくは1万～200万である。また1500～100万に分子量の極大値を有することで、耐熱保存性及び粉体流動性が良好となる。

【0028】

上記及び下記においてポリエステル樹脂の分子量は、THF可溶分についてGPCを用いて以下の条件で測定される。

装置 : 東ソー製 HLC-8120

カラム : TSK gel GMHXL (2本)

TSK gel Multipore HXL-M (1本)

測定温度 : 40℃

試料溶液 : 0.25%のTHF溶液

溶液注入量 : 100  $\mu$ l

検出装置 : 屈折率検出器

基準物質 : ポリスチレン

尚、THF可溶分は以下の方法で得られる。

200mlの共栓付きマイヤーフラスコに、試料約0.5gを精秤し、THF 50mlを加え、3時間攪拌還流させて冷却後、グラスフィルターにて不溶分をろ別する。このろ液をTHF可溶分として使用する。

【0029】

本発明のポリエステル樹脂は、アルコール成分と酸成分を公知のエステル化触媒（例えばジブチルチンオキシド）の存在下で重縮合させることにより得られる。反応温度としては、特に制限はないが、好ましくは160℃～250℃、更に好ましくは175～240℃、特に好ましくは185～230℃である。160～250℃にすることで、反応中の熱分解によるビスフェノール類の生成を極め

て少なくさせることが容易となる。

#### 【0030】

本発明のトナーバインダーには、ポリエステル樹脂とともに、ポリエステル樹脂の特性を損なわない範囲で他の樹脂も含有させることができる。

他の樹脂としては、スチレン系樹脂〔スチレンとアルキル（メタ）アクリレートの共重合体及びスチレンとジエン系モノマーとの共重合体等〕、エポキシ樹脂（ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの付加縮合物等）、ウレタン樹脂（ジオールとジイソシアネートの重付加物等）などが挙げられる。これら他の樹脂の含有量は、トナーバインダーの重量を基準として、通常0～49重量%、好ましくは0～30重量%である。

#### 【0031】

本発明の電子写真用トナーは、本発明のトナーバインダー及び着色剤からなり、必要により離型剤、荷電制御剤及び流動化剤など種々の添加剤等を含有させることができる。

#### 【0032】

着色剤としては公知の染料、顔料及び磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。

着色剤の使用量は、染料又は顔料を使用する場合は、トナーバインダーの重量に基づいて通常0.5～15重量%であり、磁性粉を使用する場合は、通常20～150重量%である。

#### 【0033】

離型剤としては、軟化点50～170℃のワックス類が用いられる。ワックス

類としては、ポリオレフィン樹脂類〔ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン（炭素数3～8）共重合体、フィッシャートロプシュワックス、ポリメチレンなど〕、パラフィン類（ $n$ -パラフィン、イソパラフィンなど）、エステルワックス類（カルナウバワックス、モンタンワックス、ライスワックス等）、炭素数30以上の脂肪族アルコール、炭素数30以上の脂肪酸及びこれらの混合物等が挙げられる。離型剤の量は、トナーバインダーの重量に基づいて、通常0～30重量%、好ましくは1～20重量%である。

## 【0034】

荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー及びハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。

荷電制御剤の使用量はトナーバインダーの重量に基づいて、通常0～5重量%である。

## 【0035】

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末及び炭酸カルシウム粉末など公知のものをを用いることができ、使用量はトナーバインダーの重量に基づいて、通常0～5重量%である。

## 【0036】

トナーの製造法としては、公知の混練粉碎法などが挙げられる。上記トナー構成成分を乾式ブレンドした後、熔融混練し、その後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、更に風力分級し、粒径D50が通常2～20 $\mu$ mの粒子として得られる。

## 【0037】

本発明の電子写真用トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、及び樹脂（アクリル樹脂、シリコーン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリアー粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

次いで、公知の熱ロール定着方法などにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

【0038】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

トナーの評価は以下の試験方法により行った。

(1) 最低定着温度 (MFT) 及びホットオフセット発生温度 (HOT)

トナー 30 部とフェライトキャリア（パウダーテック社製、F-150）80 部を均一混合し二成分現像剤として試験する。

市販複写機 [AR5030、シャープ（株）製] を用いて現像した未定着画像を、市販フルカラー複写機 [LBP-2160、キヤノン（株）製] の定着ユニットを改造し熱ローラー温度を可変にした定着機でプロセススピード 80 mm/sec で定着する。定着画像を布パッドで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる熱ローラー温度を最低定着温度 (MFT) とする。また目視判定でホットオフセットが発生し始める温度をホットオフセット発生温度 (HOT) とする。

【0039】

(2) トナー流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターでトナーの静かさ密度を測定し、トナー流動性を下記基準で判定する。△以上が実用範囲である。

|       |                  |   |        |    |
|-------|------------------|---|--------|----|
| 静かさ密度 | 36 g / 100 ml 以上 | : | トナー流動性 | ○  |
|       | 33 ~ 36          | : |        | ○△ |
|       | 30 ~ 33          | : |        | △  |
|       | 27 ~ 30          | : |        | △× |
|       | 27 未満            | : |        | ×  |

【0040】

製造例 1

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレープに、ビスフェノールA 228部（1モル）、水酸化カリウム2部を入れ、160℃でPO120部（2.06モル）を3時間反応させた。得られた生成物は室温で極めて粘調であった。前記の方法で未反応のビスフェノールAの量を測定したところ200ppmであった。この生成物に「キョーワード500」〔協和化学工業（株）製： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 5.2部及び水5.2部を投入し、90℃で30分攪拌した。その後ろ過を行って「キョーワード500」を除去して、脱水後、ビスフェノールAのPO2モル付加物を得た。このものの未反応のビスフェノールAの含有量は0.1ppmであった。

【0041】

#### 製造例2

PO120部（2.06モル）をEO91部（2.06モル）に代える以外は製造例1と同様にして反応を行った。得られた生成物は室温で白色固体であった。前記の方法で未反応のビスフェノールAの量を測定したところ160ppmであった。この生成物に「キョーワード500」5.2部及び水5.2部を投入し、90℃で30分攪拌した。その後ろ過を行って「キョーワード500」を除去して、脱水後、ビスフェノールAのEO2モル付加物を得た。このものの未反応のビスフェノールAの含有量は0.1ppmであった。

【0042】

#### 比較製造例1

製造例1と同様に、攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレープに、ビスフェノールA 228部（1モル）、水酸化カリウム2部を入れ、160℃でPO120部（2.06モル）を3時間反応させた。得られた生成物は室温で極めて粘調であった。吸着剤（活性白土）及びろ過助剤を用いて触媒を除去して、ビスフェノールAのPO2モル付加物を得た。このものの未反応のビスフェノールAの含有量は195ppmであった。

【0043】

#### 実施例1

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、製造例1で得られたビス



フェノールAのPO<sub>2</sub>モル付加物739部、テレフタル酸176部、無水マレイン酸78部及び縮合触媒としてジブチルチンオキサイド3部を入れ、200℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで100mmHgの減圧下に反応させ、軟化点が104℃になった時点で取り出して、ポリエステルトナーバインダー(C-1)を得た。

(C-1)の酸価は2、水酸基価は30、T<sub>g</sub>は65℃、M<sub>n</sub>は4400、M<sub>w</sub>は13000、未反応のビスフェノールAの含有量は検出限界(0.1ppm)以下であった。

【0044】

#### 実施例2

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、製造例1で製造したビスフェノールAのPO<sub>2</sub>モル付加物309部、製造例2で製造したビスフェノールAのEO<sub>2</sub>モル付加物355部、フェノールノボラック(平均重合度約5)のEO<sub>5</sub>モル付加物21部、テレフタル酸121部、フマル酸74部及び縮合触媒としてジブチルチンオキサイド3部を入れ、210℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた後、5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下になるまで反応させた。次いで、無水トリメリット酸87部を加え、常圧下で1時間反応させた後、20~40mmHgの減圧下で反応させ軟化点が121℃になった時点で取り出して、ポリエステルトナーバインダー(C-2)を得た。

(C-2)の酸価は30、水酸基価は28、T<sub>g</sub>は59℃、M<sub>n</sub>6200、M<sub>w</sub>は20400、未反応のビスフェノールAの含有量は検出限界以下であった。

【0045】

#### 実施例3

(C-1)500部、(C-2)500部をプラストミルに入れ、220℃で5分間攪拌して溶融混合し、トナーバインダー(C-3)を得た。

(C-3)の酸価は12、水酸基価は27、T<sub>g</sub>は61.5℃、M<sub>w</sub>は366000、M<sub>n</sub>は4400、未反応のビスフェノールAの含有量は検出限界以下であった。

## 【0046】

## 実施例 4

トナーバインダー (C-1) 100部、シアニンプルーKRO [山陽色素 (株) 製] 4部及びカルナバワックス (軟化点 82℃) 4部を二軸混練機 [(株) 池貝製 PCM-30] で熔融混合した。混練物を冷却後、粗粉碎し、超音速ジェット粉碎機ラボジェット [日本ニューマチック工業 (株) 製] を用いて微粉碎した後、気流分級機 [日本ニューマチック工業 (株) 製 MDS-I] で分級し、粒径 D50 が約 9  $\mu$ m のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 108部と流動化剤 [日本アエロジル (株) 製 アエロジル R972] 0.7部とを混合 (外添) して、トナー (T1) を得た。評価結果を表 1 に示す。

## 【0047】

## 実施例 5

トナーバインダー (C-2) 100部、カーボンブラック [三菱化学 (株) 製 MA-100] 4部及びビスコール 550P [軟化点 150℃; 三洋化成工業 (株) 製] 4部を二軸混練機 [(株) 池貝製 PCM-30] で熔融混合した。混練物を実施例 4 と同様にして、トナー (T2) を得た。評価結果を表 1 に示す。

## 【0048】

## 実施例 6

トナーバインダー (C-3) 100部、カーボンブラック [三菱化学 (株) 製 MA-100] 4部及びサゾールワックス (軟化点 98℃) 4部を二軸混練機 [(株) 池貝製 PCM-30] で熔融混合した。混練物を実施例 4 と同様にして、電子写真用トナー (T3) を得た。評価結果を表 1 に示す。

## 【0049】

## 比較例 1

製造例 1 で製造したビスフェノール A の PO2 モル付加物を比較製造例 1 で製造したビスフェノール A の PO2 モル付加物に代える以外は実施例 1 と同様にして比較トナーバインダー (HC-1) を得た。

(HC-1) の酸価は 2、水酸基価は 30、Tg は 65℃、Mn は 4450、Mw は 13000、未反応のビスフェノール A の含有量は 134 ppm であった。

【0050】

## 比較例 2

(C-1) を (HC-1) に代える以外は、実施例 4 と同様にして比較トナー (HT1) を得た。評価結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

| トナー No. | MFT<br>(°C) | HOT<br>(°C) | トナー<br>流動性 | ビスフェノール A<br>含有量 (ppm) |
|---------|-------------|-------------|------------|------------------------|
| (T1)    | 120         | 200         | ○          | 検出限界以下                 |
| (T2)    | 130         | 235         | ○          | 検出限界以下                 |
| (T3)    | 120         | 230         | ○          | 検出限界以下                 |
| (HT1)   | 120         | 200         | ○          | 123                    |

【0052】

## 【発明の効果】

本発明の電子写真用トナーバインダーを用いることにより定着温度幅が広く、かつ流動性が良いというビスフェノール類のオキシアルキレン誘導体の持つ特性を維持したまま、環境負荷の疑いのあるビスフェノール類の含有量がきわめて少ないトナーを容易に得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱定着方式用の電子写真用現像剤組成物において、従来の性能を変化させずに環境負荷の疑いのあるビスフェノール類の含有量がきわめて少ないポリエステル系トナーバインダーを提供する。

【解決手段】 アルコール成分と酸成分を重縮合してなるポリエステル樹脂からなる電子写真用トナーバインダーにおいて、アルコール成分としてビスフェノール類のポリオキシアルキレン誘導体（A）を含有し、該ポリエステル樹脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が 1 5 p p m 以下であることを特徴とする電子写真用トナーバインダー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社